

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-221726  
(P2000-221726A)

(43)公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テ-マコ-ト(参考)

3 7 5 2 H 0 0 5

3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平11-22774

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 後藤 盛之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所化成品事業部内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB10 CA12 CA26 CB13  
EA05 EA07

(22)出願日

平成11年1月29日 (1999.1.29)

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー

(57)【要約】

【課題】 本発明は、高温環境下放置後に地カブリの問題が生じない電子写真用トナーを提供するものである。

【解決手段】 トナー粒子の表面に0.2~0.4μmの凝集体を含む疎水性シリカ微粒子が付着した電子写真用トナーであって、前記疎水性シリカ微粒子の付着量がトナー粒子に対して0.1~1重量%であり、且つ下記式を満足する電子写真用トナー。

【数1】  $1.5 \leq A M^2 / N \leq 3$

但し、Aは疎水性シリカ微粒子の付着量(重量%)、Mは電子写真用トナーの個数平均粒子径(μm)、Nは0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子の表面に0.2~0.4μmの凝集体を含む疎水性シリカ微粒子が付着した電子写真用トナーであって、前記疎水性シリカ微粒子の付着量がトナー粒子に対して0.1~1重量%であり、且つ下記式を満足することを特徴とする電子写真用トナー。

【数1】  $1.5 \leq A M^2 / N \leq 3$

但し、Aは疎水性シリカ微粒子の付着量（重量%）、Mは電子写真用トナーの個数平均粒子径（μm）、Nは0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真法や静電印刷法等に使用される電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法において感光体上に形成された静電荷像は現像剤により現像された後、転写シート上に転写、定着される。この現像剤としては、電子写真用トナー（以下、トナーという）とキャリアとを混合した乾式二成分現像剤が知られている。近年、複写スピードが早い高速複写機が要求され、この高速複写機に適用される乾式二成分現像剤には、低速複写機に比べてトナーは所望する極性で、かつ十分に摩擦帶電していかなければならない。特に複写機を高温環境下に放置し、その後の画像は、トナーが十分な摩擦帶電量を有していないため、地カブリが多い画像となる問題を有している。従来このような問題を解決するため、トナーの表面に疎水性シリカ微粒子を付着させていた。そして、従来のトナーへの疎水性シリカ微粒子の付着方法は、ヘンシェルミキサー等の攪拌羽根を有する混合機にて高速（攪拌羽根の周速が30~40m/sec）で攪拌し、疎水性シリカ微粒子の凝集粉を解碎しつつ付着させていた。しかし、このような解碎された疎水性シリカ微粒子を付着させたトナーでは、高温環境下における放置状態によってトナーの摩擦帶電量が低下しやすく、現像剤に補給されたトナーが付着せずにそのまま地カブリとなる問題を有していた。この場合、疎水性シリカ微粒子の添加量を多くすることによって高温環境下に放置後でも放置前と同様な摩擦帶電量をトナーに保持させることが可能であるが、トナー粒子表面に付着されない疎水性シリカ微粒子（以下、遊離シリカという）が生じ、これもまた地カブリ発生の問題となっていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高温環境下に放置後に地カブリの問題が生じない電子写真用トナーを提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の実状に鑑み鋭意研究を重ねた結果なされたもので、トナー粒子の

表面に0.2~0.4μmの凝集体を含む疎水性シリカ微粒子が付着した電子写真用トナーであって、前記疎水性シリカ微粒子の付着量がトナー粒子に対して0.1~1重量%であり、且つ下記式を満足することを特徴とする電子写真用トナーである。

【数2】  $1.5 \leq A M^2 / N \leq 3$

但し、Aは疎水性シリカ微粒子の付着量（重量%）、Mは電子写真用トナーの個数平均粒子径（μm）、Nは0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。トナーの表面に付着させる疎水性シリカ微粒子の付着量は、トナー粒子の重量に対して0.1~1重量%であり、更に0.1~0.5重量%が好ましい。0.1重量%未満ではトナーの流動性が乏しく、十分な摩擦帶電量を得ることができないため地カブリの多い画像となる。一方、1重量%より多い場合では、トナー粒子表面に付着されない遊離シリカが生じ、これもまた地カブリの多い画像となる。また、本発明の電子写真用トナーは下記式を満足していかなければならない。

【数3】  $1.5 \leq A M^2 / N \leq 3$

但し、Aは疎水性シリカ微粒子の付着量（重量%）、Mは電子写真用トナーの個数平均粒子径（μm）、Nは0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数である。

【0006】 疎水性シリカ微粒子の付着量A（重量%）は、電子写真用トナーに含有された疎水性シリカ微粒子の全重量/トナー粒子の全重量を百分比で示したものである。また、電子写真用トナーの個数平均粒子径M（μm）は、コールター社製の微粒子測定装置であるマルチサイザーII型により得ることができる。また、0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは、トナー粒子を走査型電子顕微鏡により撮影し、この画像を例えば画像解析システムPIAS（日本ピーシーシステムズ社製）等の画像処理装置により処理することにより得ることができる。

【0007】 前記式における $A^2 / N$ が1.5より小さい場合では、トナー粒子表面に付着されない遊離シリカが生じ地カブリが多い画像となり、3より大きい場合は、トナーの流動性が乏しく、十分な摩擦帶電量を得ることができなく、地カブリが多い画像となる。本発明では、前記の通りトナー粒子の表面に付着させた疎水性シリカ微粒子の一部が0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着しているため、高温放置後の帶電性低下が少なく、また疎水性シリカ微粒子の付着量を少なくできるため、遊離シリカの発生を防止することが可能となつた。従つてトナー補給時の地カブリの増加を少なくすることができる。

【0008】 疎水性シリカ微粒子は、例えば親水性シリ

カ微粒子を公知の方法で疎水化処理したものである。疎水化処理としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコーンオイル等により疎水化するものであって、好ましい疎水化度はメタノールウエッタビリティ値で50以上である。このような疎水性シリカ微粒子としては、ヘキスト社製の商品名HVK-2150等を挙げることができる。

【0009】本発明においては、接着樹脂、着色剤、電荷制御剤等を溶融混練した後、粉碎分級する溶融混練法または重合法によりトナー粒子を製造し、該トナー粒子の表面にターピン型攪拌機、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等の攪拌混合機を用いて疎水性シリカ微粒子を付着させればよい。この場合、疎水性シリカ微粒子の一部を0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着させ、且つ前記式を満足するように付着させるためには、攪拌混合機の攪拌羽根の周速を低速で混合すればよく、攪拌羽根の周速が13~23m/secで混合することにより得ることができる。

【0010】トナー粒子を構成する接着樹脂としてはボリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレンビニルトルエン共重合体等のスチレン系(共)重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンビニルメチルエーテル共重合体、スチレンブタジエン共重合体、スチレンビニルメチルケトン共重合体、スチレンアクリルニトリルインデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系モノマーとの共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニルポリエステル、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル\*

## &lt;実施例1&gt;

スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂 8.9重量部

(三井化学社製 商品名: CPR-100)

低分子量ポリプロピレンワックス 2重量部

(三洋化成工業社製 商品名: ビスコール550P)

アジン化合物 2.5重量部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンN-04)

カーボンブラック 7重量部

(キャボット社製 商品名: REGAL 330R)

上記材料をロールミルにて20分間溶融、混練して冷却後、ミルで粗粉碎した後さらに超音速ジェットミルにて微粉碎してトナー粒子を得た。そして、トナー粒子と疎※50

\*ブチラール、ポリアクリル酸フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン等が単独または混合して使用できる。

【0011】着色剤としては例えば下記の顔料又は染料を用いることができる。カーボンブラック、アニリンブルー(C. I. No. 50405)、カルコオイルブルー(C. I. No. axoec Blue 3)、クロームイエロー(C. I. No. 14090)、ウルトラマリンブルー(C. I. No. 77103)、デュポンオイルレッド(C. I. No. 26105)、オリエントオイルレッド#330(C. I. No. 47005)、メチレンブルークロライド(C. I. No. 52015)、フタロシアニンブルー(C. I. No. 74160)、マラカイトグリーンオキザレート(C. I. No. 42000)、ランプブラック(C. I. No. 77266)、ローズベンガル(C. I. No. 45435)等。

【0012】そのほか電荷制御剤として、正帯電性トナーにはニグロシン系の電子供与性の染料、アジン化合物、ナフテン酸や高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アミン、第四級アンモニウム塩、アルキッドアミド、リン、タンクステン、モリブデン酸レーキ顔料、弗素処理活性剤などが用いられる。また負帯電性トナーには、電子受容性の有機錯体、含金属化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミンなどが用いられる。

【0013】本発明のトナーはキャリアと混合させて使用することが好ましい。キャリアとしては、粒径100~200μmの鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉等が用いられる。また、このような金属粉体の表面にシリコーン樹脂、フッ素樹脂、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル類、アクリルニトリル、アクリルアミド、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類などの樹脂をコートした樹脂被覆キャリアも本発明に使用することができる。

## 【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例にもとづいて説明する。

※水性シリカ微粒子(ヘキスト社製 商品名: HVK-2150)を全トナー粒子に対して0.4重量%になる割合でヘンシェルミキサーに投入し、攪拌羽根の周速が1

3 m/secで5分間混合して本発明の電子写真用トナーを得た。なお、上記電子写真用トナーの疎水性シリカ微粒子の付着量Aは0.4重量%、個数平均粒子径Mは9μm、0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは19であった。したがって、前記式に基づくAM<sup>2</sup>/Nは1.7である。

【0015】<実施例2>ヘンシェルミキサーの搅拌条件を、搅拌羽根の周速が2.3 m/secで1分間混合した以外は実施例1と同様にして本発明の電子写真用トナーを得た。なお、上記電子写真用トナーの0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは15であった。したがって、前記式に基づくAM<sup>2</sup>/Nは2.2である。

【0016】<比較例1>ヘンシェルミキサーの搅拌条件を、搅拌羽根の周速が3.0 m/secで1分間混合した以外は実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。なお、上記電子写真用トナーの0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは8であった。したがって、前記式に基づくAM<sup>2</sup>/Nは4.0である。

【0017】<比較例2>ヘンシェルミキサーの搅拌条件を、搅拌羽根の周速が1.0 m/secで5分間混合した以外は実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。なお、上記電子写真用トナーの0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは24であった。したがって、前記式に基づくAM<sup>2</sup>/Nは1.3である。

【0018】<比較例3>疎水性シリカ微粒子の付着量を1.5重量%にした以外は実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。したがって、該電子写真\*

\*用トナーの疎水性シリカ微粒子の付着量Aは1.5重量%であって、0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは42であった。よって、前記式に基づくAM<sup>2</sup>/Nは2.9である。

【0019】<比較例4>疎水性シリカ微粒子の付着量を0.05重量%にした以外は実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。したがって、該電子写真用トナーの疎水性シリカ微粒子の付着量Aは0.05重量%であって、0.2~0.4μmの大きさの凝集体として付着した疎水性シリカ微粒子の付着数Nは2であった。よって、前記式に基づくAM<sup>2</sup>/Nは2.0である。

【0020】次に、以上の操作で作製した実施例及び比較例の電子写真用トナーについて次の評価試験を行った。前記実施例及び比較例の各電子写真用トナー4重量部とフェライトキャリア(パウダーテック社製商品名:FL-100)100重量部とをV型ブレンダを用いて搅拌混合して乾式二成分現像剤を作製した後に上記で得られた各現像剤250gと各電子写真用トナー250gとを各々別のポリ容器に充填し蓋をして50°Cの恒温槽に48時間放置した。そして、放置後の現像剤と電子写真用トナーとをシャープ社製の複写機(商品名:SF-8800)を用いて1000枚までコピーをおこない、その結果を表1及び表2に示した。表1及び表2において、画像濃度(ID)はベタ部をマクベス社製反射濃度計RD-914で測定したものであり、地カブリ(BG)は非画像部を日本電色社製の色差計ZE-200で測定したものである。

## 【0021】

## 【表1】

|      | コピー枚数 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | 1枚目   |      | 5枚目  |      | 10枚目 |      | 20枚目 |      | 50枚目 |      |
|      | ID    | BG   | ID   | BG   | ID   | BG   | ID   | BG   | ID   | BG   |
| 実施例1 | 1.36  | 0.88 | 1.37 | 0.92 | 1.35 | 0.98 | 1.38 | 0.78 | 1.36 | 0.56 |
| 実施例2 | 1.37  | 0.82 | 1.34 | 0.99 | 1.36 | 0.97 | 1.38 | 0.95 | 1.39 | 0.92 |
| 比較例1 | 1.32  | 1.06 | 1.34 | 1.51 | 1.38 | 1.82 | 1.36 | 1.45 | 1.35 | 1.68 |
| 比較例2 | 1.36  | 0.90 | 1.36 | 1.35 | 1.35 | 1.25 | 1.35 | 1.40 | 1.35 | 1.58 |
| 比較例3 | 1.38  | 1.03 | 1.38 | 1.26 | 1.39 | 1.56 | 1.36 | 1.68 | 1.34 | 1.47 |
| 比較例4 | 1.36  | 1.00 | 1.36 | 1.46 | 1.38 | 1.49 | 1.38 | 1.88 | 1.33 | 1.59 |

## 【0022】

## ※※【表2】

|      | コピー枚数 |      |       |      |       |      |        |      |
|------|-------|------|-------|------|-------|------|--------|------|
|      | 100枚目 |      | 200枚目 |      | 500枚目 |      | 1000枚目 |      |
|      | ID    | BG   | ID    | BG   | ID    | BG   | ID     | BG   |
| 実施例1 | 1.35  | 0.61 | 1.37  | 0.63 | 1.39  | 0.70 | 1.38   | 0.62 |
| 実施例2 | 1.37  | 0.88 | 1.37  | 0.59 | 1.36  | 0.66 | 1.37   | 0.71 |
| 比較例1 | 1.34  | 1.39 | 1.36  | 1.28 | 1.38  | 1.25 | 1.38   | 1.08 |
| 比較例2 | 1.36  | 1.60 | 1.36  | 1.48 | 1.35  | 1.51 | 1.35   | 1.62 |
| 比較例3 | 1.35  | 1.72 | 1.38  | 1.59 | 1.39  | 1.87 | 1.36   | 1.30 |
| 比較例4 | 1.34  | 1.72 | 1.36  | 1.81 | 1.35  | 1.69 | 1.34   | 1.45 |

【0023】表1及び表2から明らかなように本発明に基づく実施例1及び2の電子写真用トナーは、1枚目から1000枚目まで画像濃度が十分あり、且つ地カブリが少ない画像であることが確認された。これに対して、比較例1乃至4においては、1枚目から地カブリが多い★50

★画像であることが確認された。

## 【0024】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、高温環境下放置後であっても地カブリが少なく、良好な画像特性を得ることができる。